

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.10.03

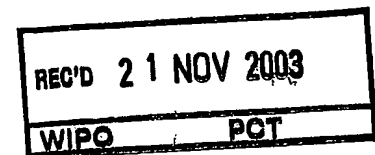
X3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 4日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-291913  
[ST. 10/C]: [JP2002-291913]



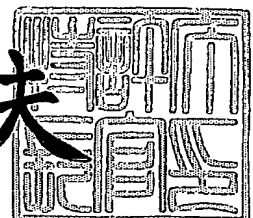
出 願 人  
Applicant(s): NOK株式会社  
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3091652

【書類名】 特許願

【整理番号】 18978

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/06  
C09K 3/10  
C08L 83/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌオーケー株式  
会社内

【氏名】 仙田 和久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社  
内

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000004385

【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属または樹脂一体型ガスケット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物層を金属板または樹脂板の少なくとも一方の面上に設けてなる金属または樹脂一体型ガスケット。

【請求項 2】 数平均分子量 $M_n$ が500以上でかつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の一成分として用いられた請求項 1 記載の金属または樹脂一体型ガスケット。

【請求項 3】 硬化物層が1~500  $\mu m$ の膜厚で形成された請求項 1 または 2 記載の金属または樹脂一体型ガスケット。

【請求項 4】 接着剤塗布金属板または樹脂板上に組成物が直接塗布され、硬化させた請求項 1、2 または 3 記載の金属または樹脂一体型ガスケット。

【請求項 5】 自動車エンジンのシリンダヘッド、エンジンのオイルパンまたはエンジンの給排気マニホールドガスケットとして用いられる請求項 1、2、3 または 4 記載の金属一体型ガスケット。

【請求項 6】 軟化点100℃以上の樹脂板が用いられた請求項 1、2、3 または 4 記載の樹脂一体型ガスケット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属または樹脂一体型ガスケットに関する。さらに詳しくは、耐熱・耐油性にすぐれ、しかも環境適応性にもすぐれた金属または樹脂一体型ガスケットに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の自動車部品に対する高性能化ならびに環境対応の要求に伴い、製品要素の耐熱・耐油性向上が望まれる他、有機溶剤を使用しない製品や有機溶剤をでき

る限り排除した工程が望まれている。

### 【0003】

従来、耐熱性が望まれる金属または樹脂一体型ガスケットとしては、ニトリルゴムを有機溶剤に溶解し、これを金属上または樹脂上に塗布した後、有機溶剤を乾燥除去した未加硫薄ゴムを加硫させるという方法がとられている。耐熱性を向上させるためには、使用するゴム材料をニトリルゴムより耐熱性の高いアクリルゴムやフッ素ゴム等に変更し、それに応じた有機溶剤を選定する方法が考えられる。しかしながら、昨今の環境対応を考慮すると、有機溶剤の使用はそれを回収するにしても、できれば有機溶剤の使用を回避したいところである。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱・耐油性にすぐれ、しかも有機溶剤を使用することなく環境適応性にもすぐれた金属または樹脂一体型ガスケットを提供することにある。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、(A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物層を金属板または樹脂板の少なくとも一方の面上に設けてなる金属または樹脂一体型ガスケットによって達成される。

### 【0006】

このような構成を有する金属または樹脂一体型ガスケットは、接着剤塗布金属板または樹脂板上に上記組成物が直接塗布され、硬化させることにより形成される。

### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

金属板としては、ステンレス鋼板、軟鋼板、銅板、真ちゅう板、アルミニウム板、アルミニウムダイキャスト板等任意のものが用いられ、好ましくはSUS304、

SUS301、SUS430等の鋼板が用いられる。また、樹脂板としては、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶ポリマー等の軟化点100℃以上の樹脂板が用いられる。その板厚は、ガスケット用途であるので、一般に約0.1～5mm程度のものが用いられる。

#### 【0008】

これらの金属板または樹脂板上には、本発明で用いられるアクリル系重合体との加硫接着性が良く、この重合体のヒドロシリル化反応を阻害させない任意の接着剤、例えばフェノール樹脂系、エポキシ樹脂系等の樹脂ベースの接着剤あるいはシランカップリング剤やイソシアネート系等の反応性官能基含有化合物をベースとするものなどが塗布されて用いられ、塗布された接着剤は風乾後、好ましくは約25～200℃で5～30分間程度加熱処理された上で用いられる。

#### 【0009】

この接着剤塗布金属板または樹脂板上には、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を必須成分として含有する組成物が直接塗布される。塗布方法としては、ナイフコート法、グラビアコート法等が用いられる。ただし、組成物の粘度が高く、塗布し難い場合には少量の有機溶剤、例えばメチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル等のエステル系溶剤で希釈して、粘度を調整することもできる。

#### 【0010】

(A)成分のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも1個、好ましくは末端に少なくとも1個有するアクリル系重合体の主鎖を構成するアクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種任意のものをを用いることができる。

#### 【0011】

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第3ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、フェニルアクリレート、

トルイルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ステアシルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-アミノエチルアクリレート、トリフルオロメチルメチルアクリレート、2-トリフルオロメチルエチルアクリレート、2-パーフルオロエチルエチルアクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチルアクリレート、パーフルオロエチルアクリレート、パーフルオロメチルアクリレート、ジパーフルオロメチルメチルアクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチルアクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、2-パーフルオロデシルエチルアクリレート、2-パーフルオロヘキサデシルエチルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはこれに対応するメタクリル酸エステル、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等が用いられる。

#### 【0012】

これらの内、生成物の物性などの点からは、好ましくはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが用いられ、特に好ましくはアクリル酸エステル、例えばブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート等が1種または2種以上組合せて用いられる。

#### 【0013】

本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーとランダム共重合したり、さらにブロック共重合させてもよく、この際にはこれらの好ましいモノマーであるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが60重量%以上の割合で共重合されていることが好ましい。

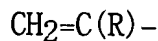
#### 【0014】

また、これらのアクリル酸系またはメタクリル酸系モノマーと共に、約30重量%以下の割合で他のモノマーを共重合させることができ、かかるモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸またはその塩等のスチレン系モノマー;パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー

;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のけい素含有ビニル系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピパリン酸ビニル、安息香酸ビニル、けい皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のオレフィン類;ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。

#### 【0015】

これらのモノマーを共重合させて得られたアクリル系重合体中には、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が少なくとも1個、好ましくは末端に少なくとも1個導入される。導入されたアルケニル基は、一般式

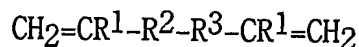


で表わされ、ここでRは水素原子または炭素数1~20の有機基であり、かかる有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられ、ヒドロシリル基含有化合物との反応性の点からは、Rが水素原子またはメチル基、好ましくは水素原子であるアルケニル基が導入される。

#### 【0016】

かかるアルケニル基の導入は、例えば次のような方法によって行うことができる。

(a)リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、所定のアクリル系モノマーと共に、一般式



$\text{R}^1$ : 水素原子またはメチル基



$R^2$ : エステル基または *o*-, *m*-または *p*-フェニレン基

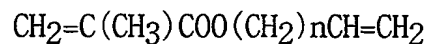
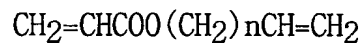
エステル基の場合は(メタ)アクリレート系化合物

フェニレン基の場合はスチレン系化合物

$R^3$ : 直接結合または1個以上のエーテル結合を有していてもよい

$C_1 \sim C_{20}$ の有機基

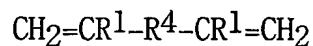
で表わされる、一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物、例えば



*o*-, *m*-または *p*-ジビニルベンゼン

等を反応させる方法

(b) リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物、すなわち一般式



$R^1$ : 水素原子またはメチル基

$R^4$ : 1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい  $C_1 \sim C_{20}$ の有機基で表わされる化合物、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を反応させる方法

この方法は、一分子当りに導入されるアルケニル基の制御がより容易である。

(c) ハロゲンを少なくとも1個有するアクリル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させて、重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法など、アクリル系重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法

#### 【0017】

これらの方法によってアクリル系重合体中に導入されるアルケニル基は、重合体1分子当たり1~10、好ましくは2~8である。

#### 【0018】

アルケニル基を有するアクリル系重合体は、常温で液状の数平均分子量 $M_n$ が500以上、好ましくは1,000~100,000のものが一般に用いられる。この分子量が低

くなりすぎると、アクリル系重合体本来の特性が発現され難くなり、一方高すぎると取扱いが困難となる。

#### 【0019】

この重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量と数平均分子量との比 ( $M_w/M_n$ ) は、一般に1.8以下、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.3以下のものが用いられる。この比が1.8以上のものを用いると、物性低下などを生ずるので好ましくない。なお、GPC 測定による分子量は、クロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを用い、ポリスチレン換算で求められた。

#### 【0020】

このアルケニル基含有アクリル系重合体は、種々の重合法で得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からはラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合法の中でもリビング重合法がより好ましく、原子移動ラジカル重合法が特に好ましい。

#### 【0021】

ラジカル重合反応は重合速度が速く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起り易いため、一般的には反応の制御が難かしいとされているが、リビングラジカル重合法は特殊な重合系を用いることにより、重合体成長末端での停止反応などの副反応が起り難く、また分子量分布の狭い重合体 ( $M_w/M_n$ : 1.1~1.5程度) が得られ、さらにモノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができるという特徴を有する。

#### 【0022】

したがって、リビング重合法は、分子量分布が狭く、生成重合体が液状の場合には粘度の低い重合体を得ることができるばかりではなく、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、アルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法としては好ましいものといえる。

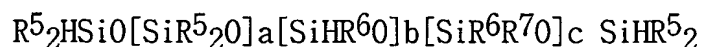
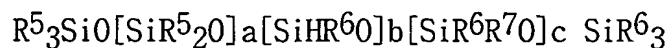
#### 【0023】

なお、リビング重合法とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が成長していく重合のことを指しているが、一般には末端が不活性化された

ものと活性化されたものが平衡状態にありながら成長していく擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビング重合法は後者である。

# 【0024】

(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては、(A)成分のアルケニル基を末端に少なくとも1個有するアクリル系重合体との架橋により硬化できる化合物であれば特に制限はなく、例えば一般式



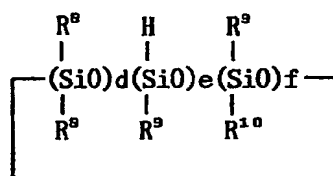
$R^5, R^6$ :  $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

$R^7$ :  $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアラルキル基

$$0 \leq a \leq 100$$

$$2 \leq b \leq 100$$

$$0 \leq c \leq 100$$



$R^8, R^9$ :  $C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

$R^{10}$ :  $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアラルキル基

$$0 \leq d \leq 8$$

$$2 \leq e \leq 10$$

$$0 \leq f \leq 8$$

$$3 \leq d+e+f \leq 10$$

で表わされる化合物等が用いられる。

# 【0025】

これらの中でも、平均して1分子中にヒドロシリル基を少なくとも1.1個以上有する鎖状ポリシロキサン、環状シロキサン等の化合物が好んで用いられ、アクリル系重合体との相溶性の観点からは、ヒドロシリル基以外にアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基等を有するシロキサン化合物がより好ましい。これらの

ヒドロシリル基含有化合物は、1種または2種以上を混合して用いることもできる。

### 【0026】

アルケニル基含有アクリル系重合体とヒドロシリル基含有化合物とは、任意の割合で混合して用いることができるが、硬化性の点からは、アクリル系重合体中のアルケニル基とヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル基のモル比が5~0.2、好ましくは2.5~0.4の割合で用いられる。このモル比が5以上になると硬化が不十分で、ベトツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、一方0.2以下のモル比では、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られなくなる。

### 【0027】

また、(C)成分のヒドロシリル化触媒についても特に制御はなく、任意のものが使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金の単体やアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、さらには

白金-ビニルシロキサン錯体  $\text{Pt}_n(\text{CH}_2=\text{CHMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_n$

$\text{Pt}[(\text{MeCH}_2=\text{CHSiO})_4]_m$

白金-ホスフィン錯体  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$

$\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$

白金-ホスファイト錯体  $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$

$\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$

Me: メチル基

Bu: ブチル基

Ph: フェニル基

Vi: ビニル基 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )

n, m: 正の整数

や白金化合物以外の触媒である  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$  等が挙げられ、また白金-炭化水素錯体(米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書)や白金-アルコール錯体(同第3,220,972号明細書)等も用いられ、これらは単独でまたは2種以上が

併用される。これらのヒドロシリル化触媒の内、触媒活性の点からは塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好んで用いられる。

#### 【0028】

触媒量についても特に制限はないが、(A)成分重合体中のアルケニル基1モルに対して $10^{-1}$ ~ $10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2}$ ~ $10^{-6}$ モルの範囲内で用いられる。ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性があり、また水素を大量に発生して硬化物を発泡させてしまう場合があるので、 $10^{-1}$ モル以上は用いない方がよい。

#### 【0029】

これらの(A)、(B)、(C)3成分は、これら必須成分の内の一つでも欠けると加硫成形物(硬化物)が得られなかったり、得られたとしてもゴム弾性や伸びが低下するなどの不具合が発生する。

#### 【0030】

以上の各成分を必須成分とする組成物中には、ゴム用配合剤として、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤、けいそう土、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の充填剤、各種金属粉末、ガラス粉末、セラミックス粉末、粒状または粉末状ポリマー等の粉末状固体充填剤、摩耗性や成形性などを改良させる少量の熱可塑性樹脂やゴム、強度や剛性を向上させる短繊維、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、アミン系、フェノール系、イミダゾール系等の老化防止剤、安定剤、可塑剤、粘着性付与剤、離型剤、難燃剤、顔料等のゴム工業で一般的に使用されている各種配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。これらの各種配合剤において、操作上からは液状のものを使用することが好ましい。

#### 【0031】

組成物中には3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-5-オール等の硬化調整剤を、(A)、(B)、(C)各成分の合計量100重量部当り約5重量部以下、好ましくは約0.01~1重量部添加して用いることができる。硬化調整剤は、硬化速度の調節やスコーチを防止するという働きをする。

## 【0032】

ガスケットという用途上、硬化物層の表面硬度を45以下とすることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを45以下の低硬度とするためには、組成物中への各種補強剤、充填剤、可塑剤等の添加割合を種々調節することによって可能であり、これらの各種添加剤を添加しないものも所望の低硬度を示している。ただし、補強剤または充填剤として、触媒毒となるイオウやハロゲン等を含むものは好ましくない。

## 【0033】

組成物の調製は、プラネタリーミキサ、3本ロール等を用いて混練することによって行われ、それを金属板上または樹脂板上に塗布した後の加硫成形は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用いて、一般に約100～200℃で約3～120分間程度加熱することによって行われ、必要に応じて約120～200℃で約1～24時間程度加熱する二次加硫が行われる。

## 【0034】

## 【発明の効果】

本発明に係る金属または樹脂一体型ガスケットは、耐熱性、耐油性にすぐれ、しかもヒドロシリル化アクリル系重合体硬化物層の表面硬度がデュロA硬さとして45以下とすることができるので、低面圧でのシールを可能とする。さらに、金属板上または樹脂板上にヒドロシリル化アクリル系重合体層を形成させるのに用いられる(A)、(B)、(C)各成分よりなる組成物は、有機溶剤を用いることなく約1～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは約1～50 $\mu\text{m}$ の均一膜厚を有する硬化物層を形成させることができるので、環境負荷の少ない製造法で金属または樹脂一体型ガスケットを得ることができる。

## 【0035】

このような特性を有する本発明の金属または樹脂一体型ガスケットは、自動車エンジンのシリンダヘッド、エンジンのオイルパン、エンジンの給排気マニホールド等の各種自動車機器のシール部分に適用されるガスケットとして有効に用いられる。

## 【0036】

## 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

## 【0037】

## 実施例

表面粗さ(Ra)が10以下のSPCC鋼板の表面を脱脂した後、ヘキサミン含有クレゾールノボラック型フェノール樹脂27重量%およびメチルエチルケトン73重量%よりなるフェノール系プライマーをそこに塗布し、風乾した後、180℃で5分間の加熱処理を行った。

## 【0038】

乾燥後のプライマー層上に、下記組成のアクリル系重合体組成物をナイフコート法で塗布し、180℃で0.5時間加熱処理した。

アクリル系重合体	100重量部
ホワイトカーボン(日本アエロジル製品アエロジルR974)	25   %
ヒドロシリル基含有化合物	6   %
ヒドロシリル化触媒	0.05   %
硬化調整剤(3,5-ジメチル-1-ヘキシエン-3-オール)	0.1   %
老化防止剤(チバスペシャルティケミカル製品 イルガノックス1010)	2   %

## 【0039】

なお、アクリル系重合体としては、ブチルアクリレート、エチルアクリレートおよび2-メトキシエチルアクリレートの共重合体中に1,5-ヘキサジエンを共重合させ、アルケニル基を導入した共重合体が用いられ、この共重合体の数平均分子量Mnは18000、分子量分布(Mw/Mn)は1.1、共重合体1分子当りに導入された平均アルケニル基数は1.9であるものが用いられ、ヒドロシリル基含有化合物としては、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の $\alpha$ -メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン(Si-H基の量:3.70ミリモル/g)が用いられ、またヒドロシリル化触媒としては、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルシロキサン錯体を3重量%含有するキシレン溶液がそれぞれ用いられた。

## 【0040】

前記アクリル系重合体組成物を180℃で10分間圧縮成形すると、次のような物性値を示す加硫物が得られる。

常態値:	硬さ(デュロA)	40
	引張強さ	4.1MPa
	伸び	160%

耐熱試験(150℃、70時間後の物性変化):

硬さ変化	+3ポイント
引張強さ変化率	+21%
伸び変化率	+5%

圧縮永久歪(150℃、70時間): 27%

耐油性(150℃のNo.3オイル中に70時間浸漬後の物性変化):

硬さ変化	-3ポイント
引張強さ変化率	-16%
伸び変化率	-13%
体積変化率	+19.8%

低温特性(TR10): -27℃

#### 【0041】

また、鋼板と一体化されたアクリル系重合体硬化物(膜厚10 $\mu$ m)の耐熱性評価を、ゴバン目剥離試験(金属-アクリル硬化物積層体のアクリル硬化物側の表面に、10×10mmの面積範囲に1mm間隔で縦、横各11本の直線状の傷をカッターで入れたものを、150℃または170℃のオーブン中に70時間または300時間入れ、これらを取り出した後カッター部分に粘着テープを貼り付け、それを引き剥してアクリル硬化物の付着状況を目視で観察;類似の評価方法としてJIS K5600-5-6に規定された塗料の付着性評価法あり)を行った。

#### 【0042】

得られた結果は、次の表に示される。なお、比較例は、実施例のアクリル系重合体組成物の代りに、中高ニトリルNBR組成物がプライマー層上に塗布された金属-加硫NBR積層体を用いた場合である。

表



<u>加熱条件</u>	<u>実施例</u>	<u>比較例</u>
加熱せず	剥れなし	剥れなし
150℃、70時間	〃	〃
150℃、300時間	〃	剥れあり
170℃、70時間	〃	〃
170℃、300時間	剥れあり	〃

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱・耐油性にすぐれ、しかも有機溶剤を使用することなく環境適応性にもすぐれた金属または樹脂一体型ガスケットを提供する。

【解決手段】 (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物層を金属板または樹脂板の少なくとも一方の面上に設けてなる金属または樹脂一体型ガスケット。この金属または樹脂一体型ガスケットは、接着剤塗布金属板または樹脂板上に組成物が直接塗布され、硬化させることにより得られ、自動車エンジンのシリンダヘッド、エンジンのオイルパンまたはエンジンの給排気マニホールドガスケット等として好適に用いられる。

特願 2002-291913

出願人履歴情報

識別番号

[000004385]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目12番15号

氏 名

エヌオーケー株式会社

2. 変更年月日

2003年 7月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区芝大門1丁目12番15号

氏 名

NOK株式会社

特願 2002-291913

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1990年 8月27日  
新規登録  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
鐘淵化学工業株式会社